



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 640 630 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **94109969.9**

⑮ Int. Cl. 6: **C08F 246/00, C08F 220/12,
C09J 133/06**

⑭ Anmeldetag: **28.06.94**

⑯ Priorität: **30.08.93 DE 4329090**

⑰ Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.95 Patentblatt 95/09

D-45764 Marl (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI

⑰ Erfinder: **Hahn, Karl, Dr.**
Kardenstrasse 28
D-45768 Marl (DE)
⑰ Erfinder: **Dören, Klaus, Dr.**
Leverkusener Strasse 14
D-45772 Marl (DE)

⑲ **Siliciummodifizierte wässrige Kunststoffdispersionen zur Herstellung von Klebemassen.**

⑳ Die Erfindung beschreibt siliciummodifizierte wässrige Kunststoffdispersionen für die Verwendung in Klebemassen mit verbesserter Naßhaftung.

EP 0 640 630 A1

EP 0 640 630 A1

Die Erfindung beschreibt siliconmodifizierte wässrige Kunststoffdispersionen zur Herstellung von Klebemassen mit verbesserter Naßhaftung.

Die Möglichkeit durch geringe Anteile silanolgruppenliefernder Komponenten die anwendungstechnischen Eigenschaften von Klebemassen und Beschichtungen zu verbessern, ist seit längerer Zeit bekannt.

5 Dies gilt auch für wässrige Systeme (DE 21 48 456). Insbesondere wird die Haftung auf mineralischen Untergründen - auch nach Wasserlagerung - gegenüber nicht modifiziertem Material deutlich angehoben. Quantitativ kann diese als Naßhaftzugfestigkeit gemessen werden. Sie ist besonders wichtig für zementfreie Klebemassen (z. B. Fliesenkleber). Beim genannten Einsatzgebiet werden in Anlehnung an DIN 18158 i. a. Naßhaftzugfestigkeiten nach Wasserlagerung $\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$ gefordert.

10 Zur Herstellung siliconfunktionalisierter Bindemittel auf wässriger Basis sind grundsätzlich mehrere Wege möglich. Einerseits kann das gewünschte Endprodukt direkt auf dem Bindemittel, einem Silan sowie den erforderlichen Füll- und Zusatzstoffen erhalten werden (z. B. EP 0 220 841). Die Verarbeitungszeit und die Einsatzbreite solcher Zubereitungen ist oft begrenzt.

15 Andererseits kann die Funktionalisierung mit geeigneten Siliconverbindungen auf der Stufe der Bindemittelherstellung erfolgen.

Das bekannteste Verfahren besteht darin, geeignete ungesättigte Siliconkomponenten zur Copolymerisation einzusetzen (z. B. DE 23 10 213).

Verseifungsbeständigere Styrol/Acrylester-Dispersionen, hergestellt mit ungesättigten Siliconverbindungen in Gegenwart ungesättigter Säuren, werden in der EP 0 035 332 beschrieben.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform dieser EP 0 035 332 setzt das Silan erst gegen Polymerisationsende ein und erzeugt ein Stufenpolymerisat, aber auch die Silanzufuhr über den gesamten Dosierzeitraum ist in einem Beispiel angewendet.

25 Beim Einsatz der beschriebenen siliconmodifizierten Styrol/Acrylester-Dispersionen nach EP 0 035 332 in Klebemassen werden nach vorausgegangener Trockenlagerung die eingangs geforderten Naßhaftzugfestigkeiten nach eintägiger Wasserlagerung $\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$ z. T. erreicht.

Wird jedoch die Naßhaftzugfestigkeit unter verschärften Bedingungen, z. B. nach 21 Tagen statt 1 Tag Wasserlagerung geprüft, findet man einen Verlust an Naßhaftung.

Eine weitere wesentliche Forderung ist eine weitgehende Viskositätsstabilität dieser Dispersionen bei pH-Anhebung. Dies ist nur teilweise gegeben.

30 Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, wässrige Kunststoffdispersionen bereitzustellen, welche die geschilderten Mängel nicht aufweisen.

Die damit hergestellten Klebemassen sollten unabhängig von der Rezeptur sowohl eine gute Naßhaftung liefern, als auch hinsichtlich ihrer Viskosität ohne größere Anteile an Verdickungsmitteln herstellbar sein, da letztere erfahrungsgemäß die Naßhaftzugfestigkeit verschlechtern, und außerdem bei Warmlagerung viskositätsstabil bleiben.

35 Die gestellte Aufgabe wurde, wie in den Ansprüchen beschrieben, gelöst.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß man unter Anwendung der erfindungsgemäßen siliconmodifizierten wässrigen Kunststoffdispersionen Klebemassen mit dem geforderten Eigenschaftsbild erhält.

40 Die erfindungsgemäßen wässrigen Kunststoffdispersionen bleiben auch bei einer pH-Anhebung viskositätsstabil.

Bei Verwendung der Dispersionen in Fliesenklebern werden Naßhaftzugfestigkeiten (in Anlehnung an DIN 18 156) von größer als $0,5 \text{ N/mm}^2$ erreicht, wobei die Kleberviskosität mindestens $60\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, vorteilhaft $70\,000$ bis $100\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ beträgt.

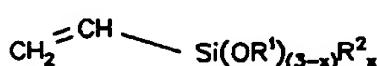
45 Als hartmachendes Monomer A können beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat und Vinylchlorid eingesetzt werden.

Die weichmachenden Monomeren B können (Meth)acrylsäure-(C₁ bis C₁₂-alkyl)ester, ungesättigte Diene wie 1,3-Butadien, Vinylester und Alkene sein.

50 Als modifizierende Komponenten kommen als α,β -olefinisch ungesättigte Monomere C Mono- und Dicarbonsäure wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und als α,β -olefinisch ungesättigte Amide E (Meth)acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpentanon-4 bevorzugt zum Einsatz.

Die verwendeten Vinylsilane besitzen die allgemeine Formel:

55



X = 0 - 2 R¹ = H, Alkyl, Acyl; R² = Alkyl

Besonders geeignete Silane sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriacetoxyisilan, Vinyl-tert.-butoxydiethoxysilan, Methylvinyldiethoxysilan.

Neben den erfundungswesentlichen Modifizierungskomponenten können gegebenenfalls weitere Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Hydroxyalkyl(meth)acrylat, α,β -olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und Nitrile, N-Hydroxyalkyl(meth)acrylamid und dessen Alkylether.

Vernetzende Monomere wie Divinylbenzol, Butandiol-1,4-diacrylat, Diallylphthalat, Allylmethacrylat können ebenfalls eingesetzt werden.

Gleichfalls kann es notwendig sein, die Molmasse durch bekannte molekulargewichtsregelnde Substanzen wie Alkylmercaptane, Halogenkohlenwasserstoffe, aber auch durch Verbindungen vom Typ der Merkaptoalkyltrialkoxyisilane einzustellen.

Als Oxidationsinitiatoren werden bevorzugt Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat eingesetzt.

Die Herstellung der siliciummodifizierten Kunststoffdispersionen erfolgt entweder nach einem semikontinuierlichen Verfahren, d. h. die Zugabe des Vinylsilans erfolgt während der gesamten Zulaufzeit der übrigen Monomeren oder in der Anfangsphase der Polymerisation zwischen 0 - 40 % Umsatz der gesamten Monomeren bei einer Temperatur von 70 - 90 °C, bevorzugt 75 - 85 °C, und in einem pH-Bereich von 1,0 - 4,5 in Abwesenheit eines Reduktionsmittels. Soll ein Einfluß auf die Teilchenbildung ausgeschlossen werden, kann die Zufuhr des Silans, z. B. gelöst in einem Teil der Monomeren 10 - 20 Min. nach Polymerisationsbeginn in 60 - 180 Min. erfolgen.

Die Herstellung der Kunststoffdispersionen wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Die Dosierung der ungesättigten Siliciumverbindung während eines Teils des gesamten Zulaufs der Monomeren kann direkt erfolgen, aber auch gelöst in einem Teil der Monomeren oder als Bestandteil eines Teils der Monomeremulsion. Für alle Beispiele gilt Teile gleich Gew.-Teile.

Beispiel 1

30 In 60 Teilen vollentsalztem Wasser werden 0,3 Teile eines Na-Salzes eines sulfatierten Nonylphenols mit ca. 13 Mol. Ethylenoxid, je 0,01 Teil EDTA und K₃PO₄ sowie 0,005 Teile (NH₄)₂S₂O₈ gelöst. Diese Lösung wird in einem 150 l V₂A-Reaktor mit Doppelmantel und Blattrührer mit 1 °C/Min. auf 77 °C geheizt. Nach 30 Min. bei 77 °C erfolgt der Zulauf der nachstehend aufgeführten Mischungen.

35 Zulauf 1 (Emulsionszulauf)

23 Teile Wasser
0,9 Teile des o. g. Emulgators
0,6 Teile eines ethoxylierten Laurylalkohols mit ca. 17 Mol Ethylenoxid
40 0,04 Teile K₃PO₄
0,3 Teile NH₃, 25 %
0,3 Teile Ethyldiamintetraessigsäure, Na-Salz
2,0 Teile Acrylsäure
0,8 Teile Acrylamid
45 46,2 Teile Styrol
50 Teile n-Butylacrylat

Zulauf 2

50 15 Teile H₂O
0,8 Teile (NH₄)₂S₂O₈

Zulauf 3

55 1 Teil Vinyltriethoxysilan

EP 0 640 630 A1

Dosierbedingungen:

Nach 1 Min. des Zulaufs 2 Beginn des Zulaufs 1.
Zulauf 1 erfolgt in 6 h, Zulauf 2 in 7 h.

5 15 Min. nach Polymerisationsbeginn beginnt als weiterer getrennter Zulauf die VTEOS-Dosierung in 2 h.
3 h nach Dosierende des Zulaufs 2 werden noch 0,1 Teile $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /2 Teile H_2O auf einmal zugesetzt.
Nach weiteren 2 h ist die Polymerisation beendet. Es wird abgekühlt, filtriert und mit NaOH auf pH 7,0 eingestellt.

10 Nach der pH-Einstellung betrug der Feststoff der Dispersion 49,6 %, die Oberflächenspannung der 1 : 1 mit Wasser verdünnten Dispersion 48,3 mN/m. Der pH-Wert der Dispersion betrug 4,2.
Die Mindestfilmbilde-Temperatur (MFT) lag bei 16 °C (s. Tabelle 1).

Beispiel 2

15 Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurde eine Dispersion mit 0,78 % Vinyltrimethoxysilan hergestellt.

Beispiel 3

20 In Anlehnung an Beispiel 1 wurde ein Versuchsprodukt mit 1,22 Teilen Vinyltriacetoxyisilan erhalten.
Vinyltriacetoxyisilan wurde gelöst in 6 Tl. einer 1 : 1 Mischung aus Styrol/n-Butylacrylat dosiert.

Beispiel 4

25 Es wurde in Anlehnung an Beispiel 1 in einem 12 l V₂A-Reaktor polymerisiert.
Der Zulauf 1 setzte sich zusammen aus:
23 Teile Wasser
0,9 Teile des in Beispiel 1 genannten anionischen Emulgators
30 0,6 Teile des in Beispiel 1 genannten nichtionischen Emulgators
0,04 Teile K_3PO_4
2,0 Teile Acrylsäure
0,8 Teile Acrylamid
46,2 Teile Styrol
35 50,0 Teile n-Butylacrylat
1 Teil Vinyltriethoxysilan
Zulauf 2 entsprach Beispiel 1
Zulauf 3 entfällt

Beispiel 5

40 Es wurde entsprechend Beispiel 4 gearbeitet. Zulauf 1 enthält zusätzlich noch EDTA und NH_3 entsprechend Beispiel 1.

Beispiele 6 und 7

45 Polymerisiert wurde in Anlehnung an Beispiel 4 mit 1,22 Tl. Vinyltris(isopropoxy)silan anstelle Vinyltriethoxysilan bzw. 1,44 Teilen Vinyltris(sec.-butoxy)silan.
Der Styrolanteil wurde entsprechend verringert.
50 Beispiele 1 - 7: s. Tabelle 1.

Vergleichsbeispiele (s. Tabelle 2)

Vergleichsbeispiel A

55 1 Teil Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) wurde in Anlehnung an Beispiel 3 anstelle des Vinyltriacetoxyisilans eingesetzt. Die Polymerisation erfolgte im 12 l Reaktor.

EP 0 640 630 A1

Vergleichsbeispiel B1

33 Polymerisiert wurde mit 1 Teil MEMO anstelle des Vinyltriethoxysilan entsprechend Beispiel 4.

5 Vergleichsbeispiele B2, E1, E2

Die Polymerisation erfolgt mit 1 TI. MEMO bzw. den in Tabelle 2 genannten Vinylsilanen anstelle Vinyltriethoxysilan analog Beispiel 5.

10 Vergleichsbeispiel C1

Polymerisiert wurde mit 1 TI. MEMO, dosiert von 4 - 6 h und ohne Acrylamid im Zulauf 1.

Vergleichsbeispiel D1

15 Die Polymerisation erfolgt mit Vinyltriethoxysilan, dosiert zwischen 4 - 6 h mit Acrylamid. Alle bisher durchgeführten Vergleichsversuche demonstrieren die zu geringe Naßhaftzugfestigkeit.

Vergleichsbeispiele F1, F2

20 Die Polymerisation erfolgt entsprechend Beispiel 1 der EP 0 035 332 aber mit n-Butylacrylat statt Ethylacrylat, d. h. als Stufenpolymerisation in Redoxfahrweise bei 60 °C ohne Acrylamid.

Die Dispersionen sind nicht viskositätsstabil, die Kleberviskosität ist zu gering, zusätzlich erfolgt ein Viskositätsabfall bei Warmlagerung.

25 Das Beispiel F2 zeigt zusätzlich zu geringe Naßhaftzugfestigkeit.

Vergleichsbeispiele G1, G2

30 Die Polymerisation erfolgt entsprechend Beispiel 3 der EP 0 035 332 in Redoxfahrweise bei 60 °C mit n-Butylacrylat statt Ethylacrylat und mit 0,8 TI. Acrylamid.

Die Naßhaftzugfestigkeit ist zu gering, die Kleberviskosität ist zu niedrig und nicht stabil bei Warmlagerung, die Dispersionen sind nicht viskositätsstabil.

Herstellung der zementfreien Klebmassen gemäß Beispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiele A - G 2

35 Entsprechend der folgenden Rezeptur wurde eine Klebmasse hergestellt.
Die Naßhaftzugfestigkeit wurde mit keramischen Fliesen auf Betonplatten in Anlehnung an DIN 18 156 nach jeweils 7 Tagen Trocken- bzw. Naßlagerung bestimmt (Tabellen 1 und 2).

40	Kunststoffdispersion Beispiel 1 (pH 8,5; Feststoffgehalt: 50 %) Wasser wässrige Natronlauge (10 %ig) wässrige Lösung eines ethoxyllierten	250 T. 47 T. 2 T. 4 T.
45	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkohols (17 mol Ethylenoxid/mol Fettalkohol, 25 %ig) handelsübliches Konservierungsmittel Testbenzin (Flammpunkt: 60 °C) handelsüblicher Entschäumer	2 T. 10 T. 2 T. 130 T.
50	Kreide (mittlerer Durchmesser: 3 µm) Quarzmehl (Gemisch aus 2 Typen mit den mittleren Durchmessern 27 und 63 µm) Bentonit (Aluminiumschichtsilikat) wässrige Lösung einer Methylhydroxyethylcellulose (2 %ig, Viskositätstufe 10 000)	540 T. 8 T. 5 T. 1000 T.

Tabelle 1: Beispiele

Bei- spiel	Vinylsilan R'	Menge in %	Dosierbe- dingungen des Silans [h]	pH-Wert nach der Polymeri- sation:	Viskosität der Dispersion (mPa · s)		Nahhaft- zugfestig- keit N/mm ²	Klebeflüssigkeits- tät mPa · s · 10 ³	
					pH = 7.0	pH = 8.5		1 d	2 Wo/50 °C
1	C ₄ H ₉ -	1.0	0.25 - 2.25	4.2	248	243	275	0.64	82
2	CH ₃ -	0.78	0.25 - 2.25	4.4	194	232	219	0.52	87
3	CH ₃ CO-	1.22	0.25 - 2.25	3.9	167	221	189	0.50	72
4	C ₂ H ₅ -	1.0	0 - 6	1.6	90	140	135	0.57	80
5	C ₂ H ₅ -	1.0	0 - 6	4.3	167	184	173	0.55	72
6	i-C ₃ H ₇ -	1.22	0 - 6	1.8	119	146	178	0.72	76
7	s-C ₄ H ₉ -	1.44	0 - 6	1.5	135	167	208	0.74	73
								79	79

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2: Vergleichsbeispiele

Bei- spiel	Vinylsilan R'	Menge in %	Dosierbe- dingungen des Silans [h]	pH-Wert nach der Polymeri- sation	Viskosität der Dispersion (mPa · s)		Naßhaft- zugfestig- keit N/mm ²	Kleberviskosität mPa · s · 10 ³	
					pH = 7.0	pH = 8.5		1 d	2 Wo/50 °C
A	MEMO ^{a)}	1.0	0.25 - 2.25	4.1	540	551	632	0.12	74
B1	MEMO ^{a)}	1.0	0 - 6	1.7	151	167	189	0.20	72
B2	MEMO ^{a)}	1.0	0 - 6	4.0	616	599	713	0.10	77
C1	MEMO ^{a)}	1.0	4 - 6	2.8	43	38	49	0.26	59
D1	C ₂ H ₅ -	1.0	4 - 6	4.4	697	697	761	0.20	90
E1	i-C ₃ H ₇ -	1.22	0 - 6	4.2	497	491	470	0.41	70
E2	s-C ₄ H ₉ -	1.44	0 - 6	4.4	319	356	383	0.18	73
F1	MEMO ^{a)}	1	5 - 6	1.9	124	389	702	0.57	47
									24

^{a)} MEMO = Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Bei- spiel	Vinylsilan R'	Menge in %	Dosierbe- dingungen des Silans [h]	pH-Wert nach der Polymeri- sation	Viskosität der Dispersion (mPa · s)			Naßhaft- zugfestig- keit N/mm ²	Kleberviskosität mPa · s · 10 ³		
					pH = 7.0	pH = 8.5	pH ≥ 9		1 d	2 Wo/50 °C	
F2	s-C ₄ H ₉ -	0.77	5 - 6	1.8	113	718	1 814	0.15	48	21	
G1	i-C ₃ H ₇ -	1.0	0 - 6	2.7	329	535	880	0.39	50	28	
G2	s-C ₄ H ₉ -	1.0	0 - 6	2.4	427	497	680	0.27	49	25	

Tabelle 2: Vergleichsbeispiele (Fortsetzung)

Patentansprüche

55

1. Siliciummodifizierte wässrige Kunststoffdispersion zur Herstellung von Fliesenklebern, erhalten durch Emulsionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in wässriger Phase in Gegenwart mindestens eines anionischen Emulgators, mindestens eines freie Radikale bildenden Polymerisa-

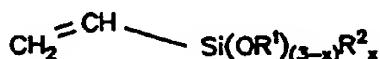
EP 0 640 630 A1

tionsinitiators und üblicher Hilfsmittel, bestehend aus - bezogen auf die gesamten Monomeren A - E -,

- A) 24,1 bis 75 Massen-% eines hartmachenden Monomers,
- B) 24,1 bis 75 Massen-% eines weichmachenden Monomers,
- C) 0,5 bis 5 Massen-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure,
- D) 0,2 bis 3 Massen-% eines Vinylsilans der allgemeinen Formel

5

10



$X = 0 - 2$ $\text{R}^1 = \text{H, Alkyl, Acyl}$; $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$

wobei das hartmachende und das weichmachende Monomer dadurch charakterisiert sind, daß die damit jeweils herstellbaren Homopolymerivate eine Glastemperatur von ≥ 50 (A) bzw. ≤ 20 °C (B) aufweisen und die Polymerisation hinsichtlich der Monomer- und der Initiatorzugabe semikontinuierlich durchgeführt und dabei das Vinylsilan während der gesamten Zulaufzeit der übrigen Monomeren zudosiert wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß zusätzlich E) 0,2 bis 4 Massen-% Amide einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und der Initiator in Abwesenheit eines Reduktionsmittels eingesetzt werden, die Polymerisation im pH-Bereich von 1,0 - 4,5 und bei einer Temperatur von 70 - 90 °C durchgeführt wird.

2. Kunststoffdispersion nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß als hartmachendes Monomer A Styrol, Methylmethacrylat oder Vinylchlorid oder Mischungen eingesetzt werden.

3. Kunststoffdispersion nach den Ansprüchen 1 bis 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß als weichmachendes Monomer B 1,3-Butadien, Isopren, (Meth)acrylsäurealkylester, Maleinsäure-dialkylester, Fumarsäure-dialkylester, Vinylester oder Olefine eingesetzt werden.

4. Kunststoffdispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß als α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure C (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure eingesetzt werden.

5. Kunststoffdispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Amide einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure E (Meth)acrylamid und/oder 2-Acrylamido-2-methylpentanon-4 eingesetzt werden.

6. Kunststoffdispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Vinylsilane Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyl-tert.-butoxydiethoxysilan, Methylvinyldiethoxysilan, Vinyltris(i-propoxy)silan, Vinyltris(i-butoxy)silan, Vinyltris(s-butoxy)silan, Vinyltris(2-n-butoxyethoxy)silan eingesetzt werden.

50 7. Kunststoffdispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zugabe des Vinylsilans in der Anfangsphase der Polymerisation zwischen 0 - 40 % des Umsatzes der gesamten Monomeren erfolgt.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 9969

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 401 200 (LUDWIG HOFFENREICH & SOHN) ---		C08F246/00 C08F220/12 C09J133/06
D,A	EP-A-0 035 332 (SCOTT BADER CO. LTD.) -----		
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
C08F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prakt	
DEN HAAG	24. August 1994	Cauwenberg, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			